

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-197381

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.Cl.

D06M 15/55
C08J 5/06
C08J 5/24
C08J 5/24
D06M 15/507

(21)Application number : 05-353477

(71)Applicant : TOHO RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : HABASAKI MASAHIRO
SHIGEI TETSUO**(54) SIZING AGENT FOR CARBON FIBER STRAND, CARBON FIBER STRAND TREATED WITH THE SIZING AGENT AND PREPREG REINFORCED WITH THE CARBON FIBER STRAND**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sizing agent composed essentially of specific three resin components and a stearic acid ester, capable of forming a carbon fiber strand excellent in resistance to scuffing and producing a prepreg reinforced by the strand and having smooth surface.

CONSTITUTION: This sizing agent contains (A) a bisphenol A-type epoxy resin of liquid at room temperature, (B) a bisphenol A-type epoxy resin of solid at room temperature, (C) an unsaturated polyester resin of a condensate of an unsaturated dibasic acid with an alkylene oxide adduct of bisphenol A and (D) a stearic acid ester as essential components, in an amount of 10-50wt.% of component A and 50-90wt.% of component B based on 100wt.% of the total of the component A and the component B. This sizing agent can produce a carbon fiber strand of little nap formation and excellent in resistance to scuffing. When the obtained carbon fiber strand is used in UD prepreg production, a composite having strong shearing force between layers is easily obtained owing to excellent adhesiveness between prepreps.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2957406

[Date of registration] 23.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-197381

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/55				
C 0 8 J 5/06		7310-4F		
5/24	C F C	7310-4F		
	C F E	7310-4F		

D 0 6 M 15/ 507

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-353477

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000003090

東邦レーヨン株式会社

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

(72) 発明者 羽場崎 正裕

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番地

東邦レーヨン株式会社三島工場内

(72) 発明者 繁井 哲郎

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番地

東邦レーヨン株式会社三島工場内

(74) 代理人 弁理士 光来出 良彦

(54) 【発明の名称】 炭素繊維ストランド用サイジング剤、サイズ処理された炭素繊維ストランド、及びその炭素繊維ストランドを強化繊維としたプリプレグ

(57) 【要約】

【目的】 炭素繊維を用いたホットメルト方式によるUDプリプレグを製造する際に良好な耐擦過性を有し、同時にそのUDプリプレグは表面平滑性を有し、さらにそのUDプリプレグを用いて成形された成形品はコンポジット物性が優れた特徴を有する、炭素繊維ストランド用サイジング剤、そのサイジング剤によりサイズ処理された炭素繊維ストランド、及びそのサイズ処理された炭素繊維ストランドを強化繊維としたプリプレグを提供する。

【構成】 (A) 成分として常温において液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B) 成分として常温において固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、(C) 成分として不飽和二塩基酸とビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物との縮合物である不飽和ポリエステル樹脂、(D) 成分としてステアリン酸エステルを必須成分として炭素繊維ストランド用サイジング剤とする。このサイジング剤を用いて炭素繊維ストランドをサイズ処理し、サイズ処理済炭素繊維ストランドを強化繊維としてプリプレグとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を必須成分とすることを特徴とする炭素繊維ストランド用サイジング剤。

(A)成分：常温において液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、

(B)成分：常温において固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、

(C)成分：不飽和二塩基酸とビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物との縮合物である不飽和ポリエス
テル樹脂、

(D)成分：ステアリン酸エステル。

【請求項2】 前記(A)成分及び前記(B)成分の相対的な配合比において、それらの合計を100重量%とした場合に、(A)成分が10～50重量%で、且つ

(B)成分が50～90重量%である請求項1記載の炭素繊維ストランド用サイジング剤。

【請求項3】 前記(A)成分、前記(B)成分及び前記(C)成分の相対的な配合比において、それらの合計を100重量%とした場合に、(C)成分の配合量が10～40重量%である請求項1記載の炭素繊維ストランド用サイジング剤。

【請求項4】 前記(A)成分、前記(B)成分、前記(C)成分及び前記(D)成分の相対的な配合比において、それらの合計を100重量%とした場合に、(D)成分の配合量が1～10重量%である請求項1記載の炭素繊維ストランド用サイジング剤。

【請求項5】 炭素繊維ストランドに対する、請求項1、2、3又は4記載の炭素繊維ストランド用サイジング剤の付着量が0.2～3.0重量%であることを特徴とするサイズ処理された炭素繊維ストランド。

【請求項6】 請求項5記載のサイズ処理された炭素繊維ストランドを強化材繊維とし、且つ熱硬化性樹脂をマトリックスとしたことを特徴とするプリプレグ。

【請求項7】 前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂である請求項6記載のプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐擦過性に優れた炭素繊維ストランド及びこの炭素繊維ストランド用サイジング剤並びにこの炭素繊維ストランドを用いたプリプレグに関する。更に詳しくはホットメルト法一方向プリプレグ（以下、UDプリプレグと略記）製造工程での擦過による毛羽の発生が少なく、取り扱い性に優れた炭素繊維ストランド及びこの炭素繊維ストランド用サイジング剤並びにこの炭素繊維ストランドを用いたプリプレグに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、炭素繊維はその優れた高比強度、

高比弾性の特性を生かし、各種の樹脂組成物をマトリックスとした複合材料としてレジャー、スポーツ分野において広く利用されており、最近では航空機分野への用途も本格化してきている。この炭素繊維は一般的にストランド（数千本乃至数万本のフィラメントからなる繊維束）のまま一方向に引き揃えられた状態で樹脂を含浸し一方向配向プリプレグ（いわゆるUDプリプレグ）としてから、次工程にて成形され、複合材料として利用されることが多い。

【0003】このUDプリプレグの製造方法としては溶剤法とホットメルト法が一般的であるが、最近では、その生産性及び様々な炭素繊維目付のUDプリプレグ生産が可能であることからホットメルト法を採用するところが多くなりつつある。溶剤法は、1本又は数本の炭素繊維ストランドに、有機溶剤に溶かした樹脂（樹脂溶液）を含浸させた後、離型紙を巻いたドラムにこの炭素繊維ストランドを引き揃えて巻き付けUDプリプレグを製造する方法である。ホットメルト法は、数百本の炭素繊維ストランドを一方向、等間隔に引き揃え、離型紙に塗工した樹脂フィルムにてラミネートした後、加熱し炭素繊維間に樹脂を含浸させUDプリプレグを製造する方法である。

【0004】これらのプリプレグ製造過程では、炭素繊維ストランドは擦れることにより毛羽が生じ易く、取り扱い性が悪くなるため、通常、炭素繊維ストランドはサイジング剤で表面をコートし繊維の集束性を高め、耐擦過性や取り扱い性を向上させる処理がなされている。このサイジング剤は、プリプレグ製造時に炭素繊維ストランドへの樹脂の含浸性を高め、更にはこの炭素繊維を使用して樹脂との複合材にした場合は、マトリックス樹脂との濡れ性を高め、複合材における炭素繊維とマトリックス樹脂との複合効果を発揮させる作用をする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来、炭素繊維用サイジング剤については種々の提案がされているが、UDプリプレグを製造する際に良好な耐擦過性、UDプリプレグの表面平滑性及び成形品とした際のコンポジット物性を発揮させる点では十分に要求に応えるものはなかった。

【0006】例えば、特開昭53-52796号公報に開示されている炭素繊維用サイジング剤の樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、不飽和二塩基酸とビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物との縮合物と、単環フェノール及び多環フェノール類から選ばれるフェノール類のアルキレンオキシド付加物とを必須成分としている。しかしながら、このサイジング剤により処理された炭素繊維を用いて製造された炭素繊維強化複合材料は、強度的に優れているものの、このサイズ処理された炭素繊維を用いたプリプレグ製造工程においては、耐擦過性は不十分であり、そのため単繊維の切断によるストランドの

毛羽立ちが多いという問題があった。

【0007】また、特開昭62-56266号公報には、固形状のグリシジルエーテル・ビスフェノールA型エポキシ樹脂を配合した炭素繊維用サイジング剤が提案されている。しかしながら、このサイジング剤により処理された炭素繊維は良好な耐擦過性は得られるものの、炭素繊維ストランドが固くなるため、このような炭素繊維ストランドを用いてホットメルト法でUDプリブレグを製造する場合、炭素繊維ストランドの開繊性が悪く、このためプリブレグの表面の平滑性が悪くなり、プリブレグの品位が低下し、引いては複合材料の品質低下の原因になるという問題があった。

【0008】また、特開昭47-43495号公報には、炭素繊維のストランド耐擦過性を高める目的で、パラフィン系化合物を添加したサイジング剤が提案されている。しかしながら、このサイジング剤により処理された炭素繊維は集束性が不十分のためUDプリブレグの作製工程でストランドに毛羽が多発するという問題点があった。

【0009】また、特開昭62-110984号公報には、炭素繊維ストランドの柔軟性を高める目的で、エポキシ樹脂にポリウレタン樹脂を配合したサイジング剤が提案されている。しかしながら、このサイジング剤により処理された炭素繊維を用いてプリブレグを製造する場合、炭素繊維ストランドに樹脂が充分含浸しないので、得られたプリブレグを複合成形品とした際に成形物にボイドを生じ、複合成形物の物性（コンポジット物性）低下を引き起こすという問題点があった。

【0010】このように、従来のサイジング剤は良好な耐擦過性を有すると同時に、UDプリブレグとした際の表面平滑性及び成形品とした際のコンポジット物性を損なわないという特性を兼ね備えた炭素繊維ストランド用サイジング剤を得るに至っていない。

【0011】そこで本発明は、前記従来技術の欠点を除去し、炭素繊維を用いたホットメルト方式によるUDプリブレグを製造する際に良好な耐擦過性を有し、同時にそのUDプリブレグは表面平滑性を有し、さらに同時にそのUDプリブレグを用いて成形された成形品はコンポジット物性が優れた特徴を有する、炭素繊維ストランド用サイジング剤、そのサイジング剤によりサイズ処理された炭素繊維ストランド、及びそのサイズ処理された炭素繊維ストランドを強化繊維としたプリブレグを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記した問題点を解決するために本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤は、下記の（A）成分、（B）成分、（C）成分及び（D）成分を必須成分とすることを特徴とする。即ち、（A）成分を常温において液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂とし、（B）成分を常温において固形のビス

フェノールA型エポキシ樹脂とし、（C）成分を不飽和二塩基酸とビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物との縮合物である不飽和ポリエステル樹脂とし、

（D）成分をステアリン酸エステルとする。

【0013】また、本発明のサイズ処理された炭素繊維ストランドは、炭素繊維ストランドに対する、上記炭素繊維ストランド用サイジング剤の付着量が0.2～3.0重量%であることを特徴とする。

【0014】また、本発明のプリブレグは、上記サイズ処理された炭素繊維ストランドを強化材繊維とし、且つ熱硬化性樹脂をマトリックスとしたことを特徴とする。

【0015】上記構成とすることにより、本発明は、従来のサイジング剤における問題点を解決し、ホットメルト方式によるUDプリブレグを製造する際に良好な耐擦過性を有し、かつそのUDプリブレグの表面平滑性及び成形品とした際のコンポジット物性を損なわない炭素繊維ストランドを得ることができる。

【0016】炭素繊維ストランド：本発明における炭素繊維ストランドには、アクリロニトリル系、レーヨン系、ビッチ系等の炭素繊維フィラメント100～1000、000本が集束された繊維束が好適に使用される。

【0017】ビスフェノールA型エポキシ樹脂：本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤における（A）成分の「常温において液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂」には、分子量300～500のビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられ、具体的には、エピコート815、エピコート828、エピコート834（以上、商品名：油化シェルエポキシ社製）、アラルダイトGY250、アラルダイトGY260、アラルダイトGY280（以上、商品名：チバガイギー社製）等の名で市販されているものが使用できる。

【0018】本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤における（B）成分の「常温において固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂」には、分子量700～4000以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられ、具体的には、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1004、エピコート1007（以上、商品名：油化シェルエポキシ社製）、アラルダイト6071、アラルダイト6084、アラルダイト6097（以上、商品名：チバガイギー社製）等の名で市販されているものが使用できる。

【0019】なお、ここでいう常温とは20℃の温度を示す。

【0020】不飽和ポリエステル樹脂：本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤における（C）成分である「不飽和ポリエステル樹脂」は、不飽和二塩基酸とビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物との縮合反応によって得られるものである。

【0021】不飽和二塩基酸：前記（C）成分に使用される「不飽和二塩基酸」には、無水マレイン酸、フマル

酸、アジピン酸、シトラコン酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0022】アルキレンオキシド付加物：前記(C)成分に使用される「ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物」には、ビスフェノールAとアルキレンオキシドとの付加物が挙げられる。

【0023】ビスフェノールAに対するアルキレンオキシドの付加モル数は通常1~15、好ましくは1~5である。付加モル数が15超の場合、乳化が容易となるが、マトリックス樹脂との接着性が損なわれる。

【0024】不飽和二塩基酸とビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物の縮合物は公知のエステル化反応により得られ、そのモル比はビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物/不飽和二塩基酸=0.5~2である。モル比が0.5未満の場合は、マトリックス樹脂との接着性が低下し、モル比が2超の場合は、サイズ処理した炭素繊維ストランドが固くなり、更にUDプリプレグとした際の表面平滑性が著しく低下する。

【0025】ステアリン酸エステル：本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤における(D)成分の「ステアリン酸エステル」には、ステアリン酸と炭素数1~20の各種アルコールとのエステルが使用できるが、アルコールの種類はこれに限定されない。特にメチルステアレート、エチルステアレート、プロピルステアレート、ブチルステアレート、オクチルステアレート、ステアシルステアレート、オレイルステアレート、トリデシルステアレート、ヘキサデシルステアレート等が好ましく使用される。

【0026】(A)+(B)成分の配合比：(A)成分及び(B)成分の相対的な配合比において、それらの合計を100重量%とした場合に、(A)成分を10~50重量%、(B)成分を50~90重量%の割合でそれぞれ配合することにより、炭素繊維ストランドに柔軟性と集束性を同時に付与することができる。この場合、好ましくは(A)成分が20~50重量%、(B)成分が50~80重量%であり、さらに好ましくは(A)成分が30~50重量%、(B)成分が50~70重量%である。

【0027】(A)成分の配合量が10重量%未満で(B)成分の配合量が90重量%超の場合、サイズ処理した炭素繊維ストランドが固くなり、UDプリプレグとした際の表面平滑性が損なわれ、(A)成分の配合量が50重量%超で(B)成分の配合量が50重量%未満の場合は、サイズ処理した炭素繊維ストランドの集束性が弱まり、耐擦過性が低下する傾向が大きい。

【0028】(C)成分配合比：(A)成分、(B)成分及び(C)成分の相対的な配合比において、それらの合計を100重量%とした場合、(C)成分の不飽和ポリエステル樹脂の配合量は10~40重量%で、好ましくは20~40重量%である。さらに好ましくは30~

40重量%である。(C)成分の配合量が10重量%未満の場合、良好な耐擦過性が得られ難い。また(C)成分の配合量が40重量%超の場合、耐熱的特性、とくに高温下での層間剪断強度(ILSS)が低下してくる。

【0029】(D)成分の配合比：(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の相対的な配合比において、それらの合計を100重量%とした場合、(D)成分のステアリン酸エステルの配合量は1~10重量%であり、好ましくは2.5~10重量%である。さらに好ましくは5~10重量%である。(D)成分の配合比が1重量%未満の場合、良好な耐擦過性を得ることができ難い。一方、(D)成分の配合比が10重量%超の場合、複合材料の成形品とした際のコンポジット物性の低下が大きくなる傾向にある。

【0030】(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を必須成分とする樹脂組成物である、本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤を、炭素繊維ストランドに付与するに際しては、該樹脂組成物の水エマルジョン、アセトン等の有機溶剤溶液にて付与し、次いで乾燥することによって行なうことができる。安全性等を考慮すると水エマルジョンで使用する方が好ましい。

【0031】水エマルジョン溶液の調製：本発明において、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を必須成分として含む樹脂組成物を水エマルジョンとするには界面活性剤を使用することができる。このような界面活性剤には、ノニオン系、カチオン系、アニオン系界面活性剤が挙げられるが、水エマルジョン溶液とした際の溶液安定性の面から、ノニオン系界面活性剤を使用するのが好ましい。その界面活性剤の配合量は重量比で樹脂組成物/界面活性剤=90/10乃至80/20である。その界面活性剤の配合量がこの量比未満の場合は、樹脂組成物の乳化が難しくなり、その界面活性剤の配合量がこの量比超の場合は、複合材料の成形品とした際のコンポジット物性の低下が大きくなる。

【0032】本発明において、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分をそれぞれの量比において混合した樹脂組成物を水エマルジョンとした際のエマルジョン平均粒子径は、1μm以下、好ましくは0.3~0.8μmである。そのエマルジョン平均粒子径が1μm超の場合、炭素繊維間にエマルジョン粒子が入りにくくなるため、炭素繊維ストランドの集束性が低下する。またエマルジョン粒子が沈降しやすくなり、溶液安定性が悪くなる。

【0033】炭素繊維ストランド用サイジング剤の樹脂組成物濃度は、水エマルジョンの粘度が50センチポイズ以下の濃度に調整することが水エマルジョンとした際の溶液安定性の面から好適である。なお、エマルジョン平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置(LA-500、商品名：堀場製作所製)にて測定し、水エマルジョンの粘度は、単一円筒回転粘度計(ビスコテスター

VT-03 商品名：リオン（株）製）にて測定した。

【0034】炭素繊維ストランド用サイジング剤の物性：本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤である、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を必須成分として混合した樹脂組成物の粘度は、好ましくは20℃において1,000~100,000ポイズ、特に好ましくは10,000~100,000ポイズである。なお、ここでの粘度とはレオメーター(RDS-7700、商品名：レオメトリック社製)にて測定した粘度である。その樹脂組成物の20℃における粘度が1,000ポイズ未満の場合、良好な耐擦過性が得られない。また、その樹脂組成物の20℃における粘度が100,000ポイズ超の場合、サイズ処理した炭素繊維ストランドが固くなり、UDブリブレグとした際の表面平滑性が低下する。

【0035】第三成分：本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を必須成分として混合した樹脂組成物であるが、この(A)~(D)成分以外に必要な応じ、柔軟剤(例えば、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシステアリン酸エステル等)、希釈剤(例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等の反応性希釈剤やノニルフェノール、トリクレジルフォスフェート等の非反応性希釈剤)等を含ませることができる。

【0036】炭素繊維ストランドに対するサイジング剤付着：本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤を炭素繊維ストランドに付着させる方法は、一般に行われているローラーサイジング法、ローラー浸漬法、スプレー法等の既知の流動材料の適用方法を用いることができる。本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤の炭素繊維ストランドに対する付着量は、0.2~3.0重量%で、好ましくは0.5~2.5重量%である。このサイジング剤の炭素繊維ストランドに対する付着量が0.2重量%未満の場合、良好な耐擦過性が得られない。また、このサイジング剤の炭素繊維ストランドに対する付着量が3.0重量%超の場合、成形品とした際のコンポジット物性が低下する。

【0037】ブリブレグの製造：本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤が付与された炭素繊維に対して、マトリックス樹脂を適用してブリブレグを製造するには、通常のホットメルト法や溶剤法が適用できる。ホットメルト法によるブリブレグの製造は、マトリックス樹脂となる樹脂フィルムに、炭素繊維ストランドを引き揃えて並べ、ローラで押圧含浸させる方法や、スリットから樹脂を供給しストランドに含浸させる方法などが挙げられるが、特に制限されない。ブリブレグに於けるマトリックス樹脂の含有比率は、通常30~50重量%であ

る。

【0038】マトリックス樹脂：本発明のサイジング剤で処理された炭素繊維ストランドを強化材としたブリブレグに使用されるマトリックス樹脂としては、通常、炭素繊維を強化材とする複合材料のマトリックス樹脂として使用される樹脂、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂等が挙げられるが、特に、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステルが、相溶性・接着性の面から好ましい。

【0039】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、テトラグリシジルアミン、トリグリシジルアミン等の多官能エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の硬化剤、硬化促進剤としては、一般に使用されているジシアンジアミド、ジアミノジメチル尿素、ジアミノジフェニルスルホン等アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が使用される。不飽和ポリエステル樹脂としては、リゴラック(商品名：昭和化学株式会社製)、スミコンTM(商品名：住友ベークライト株式会社製)、東芝ブリミックス(商品名：東芝ケミカル株式会社製)、ブドウブリミックス(商品名：不動化学工業株式会社製)等で市販されているものが特に好ましい。

【0040】特性：本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤を付与された炭素繊維ストランドは、柔軟性、集束性及び耐擦過性が同時に優れている。この炭素繊維ストランドを強化繊維とし、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂としたブリブレグは、表面平滑性がよい。そのため、ブリブレグどうしの密着性に優れ、積層しやすいという利点を有し、さらに、成形して得られた複合材料は、コンポジット物性(特に、層間剪断強度)に優れている。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の炭素繊維ストランドの擦過毛羽量、UDブリブレグ表面平滑性、層間剪断強度(ILSS)は次の方法に準拠した。

【0042】(1)炭素繊維ストランドの擦過毛羽量
直径2mmのクロムめっきのステンレス棒を15mm間隔で、かつその表面をサイジングされた炭素繊維ストランドが120°の接触角で接触しながら通過し得るようにジグザグに5本配置した。このステンレス棒間にサイジングされた炭素繊維ストランドをジグザグにかけ、200gの荷重をかけて通し、擦過後の炭素繊維ストランドをウレタンスポンジ(寸法32mm×64mm×10mm、重さ約0.25g)2枚の間にはさみ、125gの重りをウレタンスポンジ全面に荷重がかかるようにのせ、炭素繊維ストランドを15m/分の速度で2分間通過させたときのスポンジに付着した毛羽の重量を擦過毛

羽量とした。

【0043】(2) UDブリブレグ表面平滑性
チバガイギー社製EPN1138(商品名:フェノールノボラック型エポキシ樹脂)70重量部、油化シェルエポキシ社製エビコート834(商品名:ビスフェノールA型エポキシ樹脂)12重量部、同社製エビコート1002(商品名:ビスフェノールA型エポキシ樹脂)18重量部の割合で混合した樹脂組成物に、更に硬化剤、促進剤を加え、ブリブレグ用樹脂組成物を作製した。

【0044】この樹脂組成物をフィルムコーターにより、樹脂フィルムとした。この樹脂フィルム上にサイジングされた炭素繊維ストランドを等間隔に引き揃え並べた後、加熱して樹脂を該炭素繊維ストランドに含浸させ、炭素繊維目付150g/m²、樹脂含有率37重量%のUDブリブレグを作製した。このUDブリブレグを目視及び触感にて評価した。

【0045】(3) 層間剪断強度(略語:ILSS)
前記(2)にて作製したUDブリブレグを成形後の厚みが3mmとなるように積層し、金型に入れ、180℃で2時間、7kg/cm²の圧力で成形し一方の炭素繊維強化成形板(CFRP板)を作製した。このCFRP板のILSSをASTM-D-2344に準拠し、室温にて測定を行った。

【0046】〔実施例1~9〕(A)成分の「室温において液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂」としてエビコート828、エビコート834(以上、商品名:油化シェルエポキシ社製)を、(B)成分の「室温において固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂」としてエビコート1001、エビコート1002(以上、商品名:油化シェルエポキシ社製)を、(C)成分の「不飽和ポリエステル樹脂」として無水マレイン酸とビスフェノールAのエチレンオキシド3モル付加物をモル比でビスフェノールAのエチレンオキシド3モル付加物/無水マレイン酸=1.8で反応させて得られた不飽和ポリエステル樹脂のステレン溶液を、(D)成分の「ステアリン酸エステル」としてブチルステアレート(エヌジェルブB S、商品名:新日本理化社製)、オクチルステアレート(エヌジェルブOS、商品名:新日本理化社製)、ステアリンステアレート(エヌジェルブSS、商品名:新日本理化社製)を用い、下記の表1に示す(A)、

(B)、(C)及び(D)成分のそれぞれの配合比(重量部)からなる樹脂組成物 α と、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル50重量部及びポリオキシエチレンステレン化フェニルエーテル50重量部からなる界面活性剤 β とを $\alpha/\beta=80/20$ (重量比)の割合で混合し、乳化した。

【0047】得られた水エマルジョンサイジング剤を有効成分濃度が20g/lとなるように水で希釈してサイジング剤溶液を作製した。

【0048】このサイジング剤溶液の浴中に、未サイジ

ングの炭素繊維ストランド(ベスファイト、登録商標:東邦レーヨン株式会社製、12000フィラメント、引張り強度400kgf/mm²、引張り弾性率24.5t/mm²)を浸漬したのち、ローラーにて余分な水分を除去し、140℃で2分間乾燥し、連続的に炭素繊維ストランドのサイズ処理を行った。この時の炭素繊維ストランドに対するサイジング剤の付着量は1.3%であった。

【0049】このようにして得られた本実施例1~9のサイズ処理された炭素繊維ストランドの擦過毛羽量、UDブリブレグ表面平滑性、及びILSSを上記の方法により測定し、その結果を下記の表1に示す。本実施例1~9における炭素繊維ストランドは、満足すべき耐擦過性を示し、かつUDブリブレグとした際の表面平滑性も良く、またCFRP板のILSS低下も見られなかった。

【0050】〔比較例1、2〕比較例1及び2で製造するサイジング剤は、前記実施例1で使用した(A)、(B)、(C)及び(D)成分の樹脂と同じものを使用し、比較例1では(A)及び(C)成分からなる樹脂組成物を、比較例2では(A)、(B)及び(C)成分からなる樹脂組成物を用いた。これらの樹脂組成比(重量部)を下記の表2に示す。その他の条件は、前記実施例1~9と同様な方法にて、サイジング剤溶液を作製し、次いで炭素繊維ストランドをサイズ処理した。この時の炭素繊維ストランドに対するサイジング剤の付着量は1.3%であった。

【0051】このようにして得られた比較例1及び2のサイズ処理された炭素繊維ストランドの擦過毛羽量、UDブリブレグ表面平滑性、及びILSSを上記の方法により測定し、その結果を下記の表2に示す。この比較例1、2において、UDブリブレグとした際の表面平滑性は良好で、且つCFRP板のILSSの低下は見られなかったが、炭素繊維ストランドの擦過毛羽量は多く、良好な耐擦過性は得られなかった。

【0052】〔比較例3~5〕比較例3、4及び5で製造するサイジング剤は、前記実施例1で使用した(A)、(B)、(C)及び(D)成分の樹脂と同じものを使用し、比較例3では(A)、(B)及び(D)成分からなる樹脂組成物を、比較例4では(B)、(C)及び(D)成分からなる樹脂組成物を、比較例5では(A)、(C)及び(D)成分からなる樹脂組成物を用いた。これらの樹脂組成比(重量部)を下記の表2に示す。その他の条件は、前記実施例1~9と同様な方法にて、サイジング剤溶液を作製し、次いで炭素繊維ストランドをサイズ処理した。この時の炭素繊維ストランドに対するサイジング剤の付着量は1.3%であった。

【0053】このようにして得られた比較例3、4及び5のサイズ処理された炭素繊維ストランドの擦過毛羽量、UDブリブレグ表面平滑性、及びILSSを上記の

方法により測定し、その結果を下記の表2に示す。この比較例3～4において炭素繊維ストランドの擦過毛羽量は多く、良好な耐擦過性は得られなかった。またUDブリブプレグの表面平滑性も不良であり、CFRP板のILSSも低い値を示した。比較例5はUDブリブプレグの表面平滑性は良好であったが、炭素繊維ストランドの擦過毛羽量は多く、CFRP板のILSSは低い値を示した。

【0054】【実施例10】本実施例10で製造するサイジング剤は、前記実施例1で使用した(A)、(B)、(C)及び(D)成分の樹脂と同じものを使用し、本実施例10では(A)、(B)及び(C)成分の配合量がそれぞれ32重量部であり、(D)成分の配合量が4重量部である樹脂組成物を使用した。この樹脂組成物の粘度をレオメーター(RDS-7700、商品名：レオメトリック社製)にて測定したところ、20℃における粘度は40,000ポイズであり、80℃における粘度は50ポイズであった。

【0055】この樹脂組成物を前記実施例1～9と同様な方法で水エマルジョンとした。この際の樹脂組成物α 20

と界面活性剤βの比率は $\alpha/\beta = 80/20$ (重量比)であった。この水エマルジョンのエマルジョン平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置(LA-500、商品名：堀場製作所製)にて測定したところ、 $0.6\mu\text{m}$ であった。この水エマルジョンのサイジング剤を前記実施例1～9と同様な方法で炭素繊維ストランドにサイジング処理した。この時の炭素繊維ストランドに対するサイジング剤の付着量は1.3%であった。

【0056】このようにして得られた実施例10のサイジング処理された炭素繊維ストランドの擦過毛羽量、UDブリブプレグ表面平滑性、及びILSSを上記の方法により測定し、その結果を下記の表1に示す。本実施例10における炭素繊維ストランドは、満足すべき耐擦過性を示し、擦過毛羽量は4.5mgであった。そしてUDブリブプレグとした際の表面平滑性も良好で、CFRP板のILSSは $9.8\text{kgf}/\text{mm}^2$ であり、ILSSの低下も見られなかった。

【0057】

【表1】

樹脂組成物配合量(重量部)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
(A) 液状フェノール型エポキシ樹脂	エポ-1828	23	18	—	35	—	23	20	20	18	32
	エポ-1834	—	—	26	—	7	—	—	—	—	—
(B) 固形フェノール型エポキシ樹脂	エポ-11001	27	38	—	32	—	23	—	30	38	32
	エポ-11002	—	—	35	—	93	—	30	—	—	—
(C) 不飽和ポリエステル樹脂		26	27	23	18	55	33	4	26	27	32
(D) ステアリン酸エステル	ステアリン酸	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—
	ステアリン酸モノステアレート	—	—	4	—	8	—	—	—	—	—
	ステアリン酸ジステアレート	6	3	—	6	—	—	6	10	0.7	4
熱通毛羽量 (mg)		4.0	4.5	4.5	7.0	4.5	5.0	8.5	4.5	8.5	4.5
UDブリブリグ表面平滑性*1		◎	○	○	◎	△	◎	○	○	○	◎
ILSS (kgf/mm ²)		9.9	9.9	9.9	9.7	9.7	9.2	9.8	9.2	9.9	9.8

*1: ◎: 表面平滑性非常に良好 (なめらかな表面) ○: 表面平滑性良好 △: やや不良 ×: 不良 (でこぼかな表面)

樹脂組成物配合量(重量部)			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
	(A) 液体スフェノール A 型エポキシ樹脂	エポキシ 828 エポキシ 834	80 —	35 —	— 10	— —	45 —
	(B) 固形スフェノール A 型エポキシ樹脂	エポキシ 1001 エポキシ 1002	— —	35 —	— 70	— 45	— —
	(C) 不飽和ポリエステル樹脂		20	30	—	40	40
	(D) ステアリン酸エステル	ジステアレート トリステアレート ヘキサステアレート	— — —	— — —	— 20 —	— 15 —	— 15 —
擦過毛羽量 (mg)			85.0	30.0	12.0	10.0	70.0
UDブリブレッグ表面平滑性 ^{#1}			◎	◎	×	×	◎
ILSS (kgf/mm ²)			9.9	9.8	8.7	8.6	8.7

#1: ◎: 表面平滑性非常に良好 (なめらかな表面) ○: 表面平滑性良好
 △: やや不良 ×: 不良 (でこぼこな表面)

【0059】

【発明の効果】本発明の炭素繊維ストランド用サイジング剤により、炭素繊維ストランドにサイズ処理をしたので、

(1) 本発明のサイズ処理された炭素繊維ストランドを用いて UDブリブレッグを製造する際にそのサイズ処理された炭素繊維ストランドは良好な耐擦過性を有し、

(2) 且つ、製造された UDブリブレッグは表面平滑性を *30

*有し、

(3) 且つ、その UDブリブレッグを用いて成形された成形品はコンボジット物性が優れたものとなる。

(4) また、本発明により得られた UDブリブレッグは、表面平滑性に優れているため UDブリブレッグ同士の密着性に優れ、積層しやすい。

(5) したがって、UDブリブレッグ製造工程における作業性、及び生産性が向上する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁸

D 06 M 15/507

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所